Ueber die

Einwirkung von Natronlauge

auf

$\beta\gamma$-Isoheptylensäure.

INAUGURAL-DISSERTATION

der

mathematischen und naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Kaiser-Wilhelms-Universität Strassburg

zur

Erlangung der Doctorwürde

vorgelegt von

JULIUS FEURER

aus **Ober-Ehnheim** (Elsass).

STRASSBURG i. E.
Buchdruckerei C. Gœller, Magdalenengasse 20.
1893.

Die nachstehenden Untersuchungen wurden im chemischen Laboratorium der Kaiser-Wilhelms-Universität zu Strassburg auf Veranlassung und unter Leitung des Herrn Professor Fittig ausgeführt.

Es sei mir an dieser Stelle gestattet, meinem hochverehrten Lehrer für die mir im Laufe der Arbeit erteilten Ratschläge meinen bleibenden Dank auszusprechen.

MEINEN LIEBEN ELTERN

in Dankbarkeit und Verehrung gewidmet.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41547613_0224

Einleitung.

Vor etwa zehn Jahren machten Fittig und Buri (Ann. 216,171) die Entdeckung, dass die α-Hydropiperinsäure unter dem Einfluss warmer Natronlauge in eine isomere Säure, die β-Hydropiperinsäure umgelagert wird. Die weitere Untersuchung (Weinstein: Ann. 227,31 und Regel: Ber. XX,414) ergab das interessante Resultat, dass die α-Hydropiperinsäure eine βγ-ungesättigte, die β-Hydropiperinsäure dagegen eine αβ-ungesättigte Säure ist, dass also durch das Kochen mit Natronlauge eine Wanderung der doppelten Bindung nach der Carboxylgruppe hin bewirkt wird. — Ganz analoge Beobachtungen machten in neuerer Zeit Baeyer (Ann. 251,257) bei den Di- und Tetrahydroterephtalsäuren, ferner Baeyer und Rupe (Ann. 256,1) bei der Hydromuconsäure.

Um zu erfahren, ob die an einzelnen Beispielen gemachte Beobachtung in einer allgemein gültigen Reaction ihren Grund habe, wurden auf Veranlassung von Prof. Fittig in dem Strassburger Laboratorium von einer Anzahl von dessen Schülern eine Reihe von βγ-ungesättigten Säuren in ihrem Verhalten gegen kochende Natronlauge studiert. Einerseits mussten diese Versuche, — wenn sie die angegebene Umlagerung unter dem Einfluss kochender Natronlauge erwiesen, — den Beweis liefern, dass die bisher aus der Kalischmelze in Bezug

auf die Constitution ungesättigter Säuren gezogenen Schlüsse unzutreffend und wertlos sind. Andererseits musste diese leichte Umwandelbarkeit von βγ- in αβ-ungesättigte Säuren ein bequemes Mittel zur Darstellung dieser letzteren an die Hand geben, zumal Fittig (Ann. 255,1) gezeigt hat, wie man leicht zu den ersteren von beliebig gegebener Constitution gelangen kann.

Aus den bis jetzt angestellten Versuchen hat sich ausnahmslos ergeben, dass kochende Natronlauge eine Umlagerung der βγ-Säuren in αβ-Säuren herbeiführt, Luib (Diss. Strsbrg. 1891) hat aus der Phenylisocrotonsäure eine neue Säure, die Benzylacrylsäure erhalten:

Phenylisocrotonsäure

$$C^6H^5 - CH = CH - CH^2 - COOH$$

$$\longrightarrow \text{Benzylacrylsäure}$$

$$\longrightarrow C^6H^5 - CH^2 - CH = CH - COOH.$$

Hoffmann (Diss. Strsbrg. 1892) lagerte die Phenyl-βγ-pentensäure um in die Phenyl-αβ-pentensäure:

Phenyl-βγ-pentensäure

$$C^6H^5 - CH^2 - CH = CH - CH^2 - COOH$$

$$\longrightarrow \text{Phenyl-}\alpha\beta\text{-pentensäure}$$

$$C^6H^5 - CH^2 - CH^2 - CH = CH - COOH.$$

Aber nicht allein Säuren aus der aromatischen, sondern auch aus der Fettreihe wurden diesen Versuchen unterzogen und bestätigten die bisher erhaltenen Resultate. So hat Baker (Diss. Strbg. 1892) die Hydrosorbinsäure durch Kochen mit verdünnter Natronlauge in eine neue Säure, die β-Propylacrylsäure umgelagert:

Hydrosorbinsäure

$$CH^3 - CH^2 - CH = CH - CH^2 - COOH$$

$$\longrightarrow \beta\text{-Propylacrylsäure}$$

$$CH^3 - CH^2 - CH^2 - CH = CH - COOH.$$

Ferner liefert, wie in der folgenden Arbeit gezeigt wird, die βγ-Isoheptylensäure unter den gleichen Bedingungen eine bis dahin noch nicht bekannte Säure, die β-Isobutylacrylsäure:

βγ-Isoheptylensäure

$$\left.\begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \end{matrix}\right\rangle CH - CH = CH - CH^2 - COOH$$

$$\longrightarrow \beta\text{-Isobutylacrylsäure}$$

$$\longrightarrow \left.\begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \end{matrix}\right\rangle CH - CH^2 - CH = CH - COOH.$$

Eine Reihe weiterer Untersuchungen mit Säuren rein aliphatischer Natur, welche bis jetzt zu denselben Ergebnissen geführt haben, aber noch nicht vollkommen beendet sind, zeigen von wie allgemeiner Gültigkeit die besprochene Reaction auch in der Fettreihe ist.

Gleich von Anfang an als man diese Wanderung der doppelten Bindung entdeckt hatte, wurden auch über die Art und Weise dieser Umlagerung Hypothesen aufgestellt. Man nahm an (Ann. 247,47) es bilde sich intermediär eine β-Oxysäure, welche durch Wasserabspaltung die αβ-Säure liefere:

$$\left.\begin{matrix} R-CH=CH-CH^2-COOH \\ + \quad H \quad\quad OH \end{matrix}\right\} R-CH^2CH.OH-CH^2-COOH$$

$$\left.\begin{matrix} R-CH^2-CH.OH-CH^2-COOH \\ - \quad\quad\quad OH \quad H \end{matrix}\right\} R-CH^2-CH=CH-COOH.$$

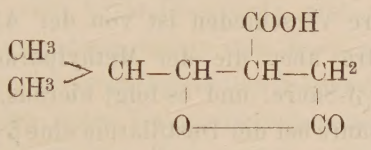
Als nun Luib und Hoffmann die ihren Säuren

entsprechenden β-Oxysäuren isolierten und deren Verhalten kennen lernten, ergab sich, dass dasselbe der aufgestellten Hypothese wenig entsprach. Die erhaltenen Oxysäuren zeigten gegen Natronlauge grosse Beständigkeit und lieferten beim Kochen mit derselben nur Spuren der ungesättigten Säuren. Hoffmann fand sogar, dass die αβ-Säure mit Natronlauge viel (bis 32 %) Oxysäure liefert, so dass er zu der Ansicht geführt wurde, die αβ-Säure bilde sich direkt aus der βγ-Säure und die Oxysäure sei erst ein secundäres aus αβ-Säure gebildetes Produkt.

Anders liegen die Verhältnisse in der Fettreihe. Wie schon die Baker'sche Arbeit annehmen liess und wie das Verhalten der aus der βγ-Isoheptylensäure dargestellten Säuren zeigte, lassen sich hier die zwischen βγ-, αβ- & β-Oxysäure herrschenden Beziehungen mit der oben erwähnten Hypothese vollkommen in Einklang bringen. Wir werden weiter unten sehen inwiefern dies der Fall ist.

Theoretischer Teil.

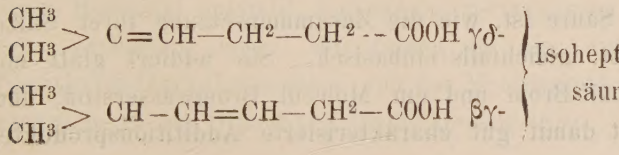
Die Isoheptylensäure wurde erhalten durch Destillation der Isopropylparaconsäure, welcher gemäss ihrer Synthese aus Bernsteinsäure und Isobutyraldehyd folgende Constitution zukommt:



In dem Destillate dieser Säure finden sich folgende Körper:

1. Isoheptylensäure.
2. Isopropylcitraconsäure.
3. Isopropylitaconsäure.
4. Isoheptolacton (Dimethylvalerolacton).
5. Unveränderte Isopropylparaconsäure.

Für die Isoheptylensäure, welcher nach ihrer Analyse die empirische Formel $C^7 H^{12} O^2$ zukommt und welche, wie ihr Verhalten und die Zusammensetzung ihrer Salze ergiebt eine einbasische, ungesättigte Säure ist, können nach ihrer Entstehungsweise nur die beiden folgenden Formeln in Frage kommen:



Die Bildung der einen sowohl wie der anderen Säure aus der Paraconsäure durch Abspaltung von Kohlensäure und Sprengung des Lactonringes erscheint theoretisch betrachtet gleich berechtigt. Wie sich aber aus anderen Gründen ergiebt (vgl. Fittig, Ann. 255,11 ff) haben wir die aus der Paraconsäure entstehende Säure als eine βγ-ungesättigte Säure aufzufassen. Denn zunächst wissen wir, dass die Phenylparaconsäure bei der Destillation eine ungesättigte Säure liefert, welche unzweifelhaft eine βγ-Säure ist. Ferner hat die Untersuchung gezeigt, dass die aus der Methylparaconsäure durch Destillation entstehende einbasische ungesättigte Säure verschieden ist von der Allylessigsäure. Letztere wäre aber die der Methylparaconsäure entsprechende γδ-Säure, und es folgt hieraus, dass die Methylparaconsäure bei der Destillation eine βγ-ungesättigte Säure, die Aethylidenpropionsäure, liefert. Da aber die höher substituierten Paraconsäuren in ihrem Verhalten, speciell auch bei der Destillation, ganz analoge Beziehungen aufweisen wie die Methylparaconsäure, so dürfen wir ohne weiteres auch in diesem einen Punkte das Verhalten der Methylparaconsäure als massgebend für das ihrer höheren Homologen annehmen und der Isoheptylensäure die Constitution einer βγ-Säure zuschreiben.

βγ-Isoheptylensäure geht beim Kochen mit verdünnter Natronlauge in eine von ihr verschiedene, isomere Säure, die β-Isobutylacrylsäure über, welche bei niedriger Temperatur fest ist, während die Isoheptylensäure bis jetzt nur als Flüssigkeit bekannt ist. Die neue Säure ist, wie die Zusammensetzung ihrer Salze ergiebt, gleichfalls einbasisch. Sie addiert glatt ein Molecül Brom und ein Molecül Bromwasserstoff, und liefert damit gut charakterisierte Addititionsprodukte,

welche sich von denen der Isoheptylensäure in physikalischer und chemischer Beziehung wesentlich unterscheiden. Von grosser Bedeutung ist der Unterschied in dem Verhalten der beiden ungesättigten Säuren gegen verdünnte Schwefelsäure (1 vol. H^2SO^4 conc. & 1 vol. H^2O). Während nämlich die Isoheptylensäure glatt und quantitativ bei kurzem Erwärmen mit Schwefelsäure in Isoheptolacton übergeht, bleibt die β-Isobutylacrylsäure bei der gleichen Behandlung vollständig unverändert und liefert keine Spur von Lacton.

Das Bromwasserstoffadditionsprodukt der β-Isobutylacrylsäure, eine krystallisierende und daher sicher einheitliche Verbindung, liefert beim Kochen mit Wasser eine β Oxysäure, βγ-Isoheptylen- und β-Isobutylacrylsäure und ein Hexylen unter Kohlensäureabspaltung; es zeigt also vollkommen die Reactionen der β-gebromten Säuren und ist fundamental verschieden von dem Bromwasserstoffadditionsprodukt der βγ-Isoheptylensäure, welches unter denselben Bedingungen quantitativ in Isoheptolacton verwandelt wird. Von dem letzteren konnte aber nicht die geringste Menge nachgewiesen werden. Die Bildung der beiden ungesättigten Säuren beweist, dass der Bromwasserstoff sich nach beiden Seiten von dem mit Brom verbundenen Kohlenstoffatom, sowohl nach der Carboxylgruppe zu, als in entgegengesetzter Richtung abspaltet. Diese letztere Art der Bromwasserstoffabspaltung wurde bisher nur an der β-Bromcapronsäure von Baker beobachtet. Das Hauptprodukt der Reaction bildet aber die Oxysäure, welche durch Austausch von Brom gegen Hydroxyl entsteht, und ein den β-Oxysäuren analoges Verhalten zeigt. Wir fassen sie also auf als Dymethyl-β-Oxyvaleriansäure und das Monobromid dementsprechend als Dimethyl-β-Bromvaleriansäure.

Folgende Formeln veranschaulichen das Verhalten des Monobromids beim Kochen mit Wasser:

$$\begin{matrix}CH^3\\CH^3\end{matrix}\!>\!CH-CH^2-CHBr-CH^2-COOH+H^2O\longrightarrow$$

$$\begin{matrix}CH^3\\CH^3\end{matrix}\!>\!CH-CH^2-CH.OH-CH^2-COOH$$

$$\begin{matrix}CH^3\\CH^3\end{matrix}\!>\!CH-CH^2-CHBr-CH^2-COOH\longrightarrow$$

$$\longrightarrow\begin{cases}\begin{matrix}CH^3\\CH^3\end{matrix}\!>\!CH-CH=CH-CH^2-COOH+HBr\\\begin{matrix}CH^3\\CH^3\end{matrix}\!>\!CH-CH^2-CH=CH-COOH+HBr\end{cases}$$

$$\begin{matrix}CH^3\\CH^3\end{matrix}\!>\!CH-CH^2-CHBr-CH^2-COOH\longrightarrow$$

$$CO^2+HBr+\begin{matrix}CH^3\\CH^3\end{matrix}\!>\!CH-CH^2-CH=CH^2.$$

Das Brommadditionsprodukt, β-Isobutylacrylsäuredibromid, welches sehr schön krystallisiert, ist vollständig verschieden von dem ebenfalls krystallisierenden Dibromid der Isoheptylensäure.

Alle diese Umstände sprechen dafür, dass wir es bei der β-Isobutylarcrylsäure mit einem von der βγ-Isoheptylensäure chemisch verschiedenen Körper zu thun haben, dem wir die Constitution einer αβ-ungesättigten Säure zuschreiben müssen.

Um nun möglicher Weise über die Bildung dieser αβ-Säure aus der Isoheptylensäure unter dem Einfluss kochender Natronlauge Aufschluss zu erhalten, wurde das Verhalten der β-Isobutylacrylsäure und der β-Oxysäure gegen Natronlauge untersucht. Es hat sich dabei herausgestellt, dass die β-Isobutylacrylsäure bei der Behandlung mit diesem Reagens β-Oxysäure und βγ-Iso-

heptylensäure liefert, dass ferner aus der Oxysäure unter gleichen Bedingungen beide ungesättigte Säuren entstehen. Wenn man nun noch in Rechnung bringt, dass bei der Darstellung der β-Isobutylacrylsäure aus der Isoheptylensäure gleichfalls Oxysäure erhalten wurde, so scheint folgende Annahme zur Erklärung dieser Thatsachen am geeignetsten zu sein: In gleicher Weise wie die β-Bromdimethylvaleriansäure beim Kochen mit H^2O nach zwei Seiten Bromwasserstoff abspaltet, so spaltet auch die β-Oxysäure beim Kochen mit Natronlauge beiderseits Wasser ab und erzeugt gleichzeitig beide ungesättigte Säuren. Ferner hat man anzunehmen, dass jede dieser beiden letzteren Säuren wieder imstande ist, Wasser anzulagern unter Bildung der β-Oxysäure.

Unter diesen beiden Voraussetzungen erscheinen die beobachteten Tatsachen als selbstverständlich. Man mag eine der drei Säuren, einerlei welche, mit Natronlauge kochen, immer werden sich die beiden anderen bilden und zwar in solcher Menge, bis ein von der Menge und Concentration der Natronlauge abhängiger Gleichgewichtszustand sich eingestellt hat.

Immer findet aber die Wanderung der doppelten Bindung aus der βγ- in die αβ-Stellung vermittels der Oxysäure als Zwischenstufe statt, so dass in der Fettreihe die von Fittig ausgesprochene Vermutung ihre volle Bestätigung erfahren hat.

Experimenteller Teil.

Darstellung der βγ-Isoheptylensäure.

Die zur Gewinnung der Isoheptylensäure erforderliche Isopropylparaconsäure, wurde dargestellt durch Condensation von Bernsteinsäure mit Isobutyraldehyd bei Gegenwart von Essigsäureanhydrid in zugeschmolzenen Röhren bei 120°. Die Darstellung dieser Säure wurde schon von Zanner (Ann. 255,86) und von Burwell (Dissertation Strassburg 1892) beschrieben. Es bleibt mir nur übrig, über die Reinigung dieser Säure noch Einiges hinzuzufügen. Die rohe mittels Chloroform von der Bernsteinsäure getrennte Säure wurde von dem beigemengten Harz grösstenteils auf folgende Weise befreit. In je 1 Liter kaltes Wasser wurden etwa 40 gr rohe Säure in geschmolzenem Zustande eingetragen und mit dem Wasser krättig geschüttelt. Dabei schieden sich die harzigen Verunreinigungen grösstenteils in Form kleiner Flocken ab, während die Säure in fast reinem Zustande in Lösung ging. Die abfiltrierte Lösung hinterliess beim Eindampfen ein nur schwach gelb gefärbtes Oel, welches beim Erkalten leicht zu einem Krystallkuchen von radialfaseriger Struktur erstarrte. Die so erhaltene Säure war schon annähernd rein, und konnte durch Umkrystallisation aus Aether-Ligroin in rein weissen Blättchen erhalten werden. Bequemer ist die Krystallisation aus Wasser; jedoch kann dieselbe nur bei niedriger Temperatur vorgenommen werden. Man stellt sich eine bei 17° gesättigte Lösung der Säure in Wasser dar,

und lässt dieselbe bei etwa 0° stehen. Dabei krystallisiert ein grosser Teil der Säure in platten, kurzen Nadeln mit zackigem Umriss aus, welche in der Kälte abfiltriert und von der Mutterlauge befreit werden können. Nach dem Trocknen haben sie das Aussehen von schneeweissen perlmutterglänzenden Blättchen, welche völlig den anderen, aus Wasser leichter krystallisierbaren Paraconsäuren ähnlich sehen. Die Mutterlauge krystallisiert nach dem Eindampfen und Abkühlen weiter.

Zanner giebt an, dass die reine Paraconsäure mit Wasser zerfliesse. Diese Beobachtung ist vollkommen richtig für Temperaturen über 19°. Eine bei 17° gesättigte wässrige Lösung von reiner Säure beginnt sofort unter dieser Temperatur sich zu trüben, und bei 15° sind schon Krystallblättchen in der Flüssigkeit bemerkbar. Bei 7° ist so viel auskrystallisiert, dass die ganze Flüssigkeit gesteht. Trägt man in eine bei 17° gesättigte Lösung noch mehr Säure ein und steigert langsam die Temperatur. so wird bei 18° noch mehr Säure gelöst, während bei 19° die ungelöste Säure schmilzt und als farbloses Oel zu Boden sinkt.

Die gereinigte Paraconsäure wurde in Portionen von je 10—15 gr. der trockenen Destillation unterworfen. Die geschmolzene Säure färbte sich bald gelb, dann dunkelgranatrot und wurde unter Kohlensäureentwicklung zuletzt undurchsichtig. Bei 225° begann die Destillation; während derselben stieg die Temperatur auf 240°. Das Destillat ging anfangs farblos über und wurde nur durch die zuletzt übergehenden Anteile hellbraun gefärbt. Im Destillationskölbchen hinterblieb ein geringer Harzrückstand. Es empfiehlt sich die Destillation langsam zu leiten. weil durch rasche Destillation die Menge der unverändert übergehenden Paraconsäure ver-

mehrt wird. Das Destillat stellt eine homogene hellbraune Flüssigkeit dar, welche beim Stehen etwas weisse, krystallinische Substanz abscheidet; dieselbe kann, wie wir sehen werden, nichts anderes als Isopropylitaconsäure sein. Um aus dem Gemenge das neutrale Lacton zu entfernen, wurde dasselbe mit etwa der sechsfachen Menge Wasser und mit kohlensaurem Natrium bis zur alkalischen Reaktion versetzt. Der grösste Teil des Oels gieng unter Kohlensäureentwicklung in Lösung, und nur wenige braune Oeltropfen blieben ungelöst.

Hierauf wurde die alkalische Flüssigkeit mit Aether ausgezogen, dieser aber vor dem Abheben auf seine Reaction geprüft. Solange er noch sauer reagierte, wurde ihm durch Schütteln mit der alkalischen Flüssigkeit die gelöste Säure entzogen. Aus der von Lacton befreiten Salzlösung wurde durch Erwärmen der gelöste Aether ausgetrieben, worauf mit verdünnter Schwefelsäure die Säuren wieder in Freiheit gesetzt und der Destillation mit Wasserdämpfen unterworfen wurden. Mit denselben ging ein farbloses Oel über, welches sich auf dem milchig getrübten Destillat in grösseren Tropfen sammelte. Diese ersten Destillationsprodukte wurden in ein enges Rohr gegossen, worin sich das Oel von der wässrigen Flüssigkeit schied und durch Abheben gewonnen werden konnte. Es erwies sich bei der Destillation als fast reine Isoheptylensäure vom Siedepunkt 216—217°. Die Destillation mit Wasserdämpfen wurde fortgesetzt bis das übergehende Wasser neutral reagierte, was lange Zeit beanspruchte. Die anfangs farblosen Oeltröpfchen färbten sich gelb, schliesslich verschwanden sie und das Destillat wurde klar, reagierte aber noch stark sauer. Als sich die neutrale Reaktion eingestellt hatte, wurde die ganze übergegangene Flüssigkeitsmenge, mit Ausnahme von der abgehobenen Iso-

heptylensäure, mit Barytwasser neutralisiert und eingedampft. Während des Eindampfens bildete sich auf der Flüssigkeit eine Haut, welche sich bald in einzelne Schuppen verteilte, während am Boden der Schale sich gleichfalls Salz von ähnlicher Beschaffenheit abschied. Diese festen Abscheidungen wurden abfiltriert und erwiesen sich durch ihre Eigenschaften als reines isopropylcitraconsaures Baryum. Wie Burwell in seiner Dissertation (p. 23) erwähnt, ist die aus diesem Salz isolierte Säure vollkommen identisch mit der von ihm durch Destillation der Isopropylitaconsäure erhaltenen Isopropylcitraconsäure. Die aus Chloroform und Ligroin umkrystallisierte Säure schmolz bei 79°—81°. Die Abscheidung von citraconsaurem Baryum wiederholte sich bei weiterem Eindampfen; das Salz wurde so lange abfiltriert und mit etwas kochendem Wasser nachgewaschen, als die auf der Oberfläche sich bildende Haut nicht zähe Beschaffenheit annahm, eine Eigenschaft, welche dem isoheptylensauren Baryum zukommt. Die Anwesenheit des letzteren in den abgeschiedenen Salzen giebt sich auch durch die Gelbfärbung der letzteren zu erkennen; denn das isoheptylensaure Baryum hat die Eigenschaft sich in festem Zustande auf 100° erhitzt gelb zu färben. Sobald dieser Punkt erreicht ist, kann die vollständige Trennung der beiden Salze leicht mit Alkohol bewerkstelligt werden. Man bringt die Flüssigkeit in einen Kolben und setzt etwas käuflichen Alkohol zu; die Flüssigkeit trübt sich unter Abscheidung des citraconsauren Salzes, welches selbst in verdünntem Alkohol vollkommen unlöslich ist. Sobald sich der flockige Niederschlag abgesetzt hat, probiert man, ob auf weiteren Zusatz von Alkohol sich nichts mehr abscheidet und lässt dann einige Zeit in der Kälte stehen. Das isoheptylensaure Baryum ist in Alkohol sehr leicht

löslich; seine Lösung wird durch Filtration vom citraconsauren Salz getrennt und letzteres mit Alkohol nachgewaschen. Nach dem Abdestillieren des Alkohols erhält man das isoheptylensaure Baryum citraconsäurefrei. Da das Natriumsalz der Isoheptylensäure ebenso gut verarbeitet werden konnte, wie die freie Säure selbst, so wurde gewöhnlich die Lösung des Baryumsalzes, nach dem Abdestillieren der grössten Menge Alkohol, mit schwefelsaurem Natrium genau ausgefällt, vom Baryumsulfat abfiltriert und eingedampft. Es hinterblieb dann das Natriumsalz als zäher Syrup, welcher durch fleissiges Umrühren auf dem Wasserbade als trockenes Pulver erhalten werden konnte.

Aus der sauren Flüssigkeit, aus welcher mit Wasserdämpfen die Isoheptylensäure und die Isopropylcitraconsäure entfernt worden waren, wurde mit Aether ein gelbes Oel ausgezogen, welches zu einem Krystallkuchen erstarrte und grösstenteils aus unveränderter Paraconsäure bestand. Dieselbe war aber nicht ganz einheitlich, denn als dieselbe nach dem Trocknen mit Chloroform behandelt wurde, löste sich zwar der grösste Teil leicht, aber es blieb noch ein weisses Krystallpulver ungelöst. Dasselbe wurde aus Wasser umkrystallysiert und zeigte dann den Schmelzpunkt 189°—192° der Isopropylitaconsäure von Burwell, mit der diese Säure sich in jeder Hinsicht identisch erwies. Auch die dargestellten Salze zeigten dieselben Eigenschaften wie die von Burwell beschriebenen. Das Baryumsalz wurde analysiert:

0,1844 gr bei 110° getrockneten Salzes gaben
0,1395 gr Ba SO^4.

Für $C^8 H^{10} O^4 Ba$

	Berechnet	Gefunden
Ba:	44,62 %	44,58 %

Was die Quantität der bei der Destillation der Paraconsäure entstehenden Säuren betrifft, so wäre darüber Folgendes anzugeben:

100 Teile Paraconsäure liefern ungefähr

26 Tle Isoheptylensäure
14 „ Citraconsäure
2,5 „ Itaconsäure

bis 20 und mehr Paraconsäure, je nachdem rasch oder langsam destilliert wird.

Kochen der βγ-Isoheptylensäure mit Natronlauge.

Je 10 gr Isoheptylensäure oder die æquivalente Menge Natriumsalz wurden in einem kupfernen Kolben am Rückflusskühler mit der zehnfachen der zur Neutralisation erforderlichen Menge Aetznatron in 10 % ger Lösung 30 Stunden lang gekocht. Hierauf wurde die hellblau gefärbte alkalische Flüssigkeit in einem Schüttelcylinder mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert. Es schied sich an der Oberfläche der Flüssigkeit eine gelbe Oelschicht ab, welche mit Aether aufgenommen wurde. Nach weiterem mehrmaligem Ausschütteln mit Aether, wurde dieser auf dem Wasserbade abdestilliert und das zurückbleibende Oel durch einen trockenen Luftstrom bei Zimmertemperatur von dem letzten Reste Aether befreit. Das auf diese Weise isolierte Reaktionsprodukt wurde in einem Kolben mit etwa 300 ccm Wasser versetzt und der Destillation unterworfen. Mit dem Wasser verdichteten sich im Kühler Oeltröpfchen, welche sich auf dem milchig getrübten Destillat als grössere farblose Tropfen sammelten. Es war das Destillat in seinem Aussehen von demjenigen reiner Isoheptylensäure nicht verschieden. Als das über-

gehende Wasser neutrale Reaktion angenommen hatte, wurde das ganze Destillat mit kohlensaurem Natrium neutralisiert und eingedampft. Unter Umrühren auf dem Wasserbade wurde ein trockenes Pulver erhalten, zum Teil das Natriumsalz der unveränderten Isoheptylensäure, zum Teil das Salz einer neuen Säure, der β-Isobutylacrylsäure. Um die beiden Säuren zu trennen wurde das Gemenge der trockenen Salze in einem mit Steigrohr verbundenen Kölbchen mit der fünf- bis sechsfachen Menge verdünnter Schwefelsäure (gleiche Volumina concentrierter Schwefelsäure und Wasser) übergossen und 15—20 Minuten unter tüchtigem Schütteln bis eben zum beginnenden Sieden erhitzt; dabei erreicht die Flüssigkeit eine Temperatur von etwa 145°. Ein grosser Teil der auf der Schwefelsäure als Oelschicht schwimmenden Säuren blieb bei dieser Operation unverändert und sammelte sich als fast farblose Schicht auf der dunkelbraun gefärbten Schwefelsäure. Hierauf wurde die Flüssigkeit mit ungefähr dem gleichen Volumen Wasser versetzt, aufgekocht und nach dem Erkalten mit Aether ausgezogen. Der Aether enthielt die gegen Schwefelsäure widerstandsfähige Säure und das Lacton, welches durch das Erhitzen mit Schwefelsäure aus der Isoheptylensäure gebildet worden war. Um diese beiden Körper zu trennen, wurde der ätherische Auszug mit einer Lösung von kohlensaurem Natrium geschüttelt bis der Aether neutral reagierte. Die Säure befand sich dann an Natrium gebunden in der Salzlösung, während das Lacton mit dem Aether durch mehrmaliges Ausschütteln entfernt werden konnte. Die Lösung des β-isobutylacrylsauren Natriums wurde durch Erwärmen von Aether befreit, angesäuert und mit Wasserdämpfen destilliert. Es gieng die neue Säure leicht über und schwamm in farblosen Oeltropfen auf

dem Wasser. Ihre Menge entsprach 40 % der angewandten βγ-Säure. Auf die eben beschriebene Weise erhält man die αβ-Säure rasch rein, aber es geht die unveränderte Isoheptylensäure für weitere Versuche verloren. Will man dieses vermeiden, so kann man die beiden Säuren zunächst mittels ihrer Calciumsalze annähernd trennen (vglch. unten pag. 25) und die aus dem Salz der Isobutylacrylsäure abgeschiedene freie Säure oder deren Natriumsalz zur Entfernung der letzten Mengen von Isoheptylensäure, wie oben angegeben, mit Schwefelsäure behandeln.

β-Isobutylacrylsäure.

Die β-Isobutylacrylsäure ist bei niederer Temperatur fest; sie schmilzt bei +16,5 °. Ist die Säure aber einmal geschmolzen, so erstarrt sie von selbst nicht wieder; sondern man muss dieselbe auf —18 ° abkühlen und mit einem Platindraht umrühren, um sie wieder fest zu erhalten. Wirft man aber in geschmolzene Säure ein festes Partikelchen, so wird sie schon nahe bei ihrem Schmelzpunkt wieder fest. Mittels eines Kryställchens gelingt es sogar die reine Säure bei 0 ° aus Wasser fest abzuscheiden. Man kühlt die Säure mit dem Wasser, mit welchem sie überdestilliert wurde in Eiswasser ab und wirft ein Stückchen feste Säure hinein; dann erstarren die oben schwimmenden Oeltropfen beim Schütteln zu rein weissen krystallinischen Klümpchen, welche Hagelkörnern sehr ähnlich sehen und nun im Wasser untersinken. Ein Teil der gelösten Säure scheidet sich aus dem Wasser ebenfalls in kleinen Kryställchen aus. In dem Wasser bleibt nur wenig gelöst; denn die Isobutylacrylsäure ist vielleicht noch

schwerer löslich als die Isoheptylensäure. Durch Abfiltrieren der festen Säure bei niedriger Temperatur und Trocknen über Schwefelsäure wird dieselbe am besten in reinem Zustande erhalten. Feste Säure, welche auf diese Weise erhalten worden war, wurde bei +10 ° Zimmertemperatur zur Analyse abgewogen. Die trockene, feste Säure änderte bei fünfstündigem Stehen über Schwefelsäure ihr Gewicht nicht.

0,1827 gr. Säure gaben 0,1542 gr H^2O und 0,4392 gr. CO^2

Für $C^7H^{12}O^2$

Berechnet	Gefunden.
C: 65,62 %	65,56 %
H: 9,36 %	9,37 %.

Die β-Isobutylacrylsäure ist in den gewöhnlichen Lösungsmitteln in allen Verhältnissen löslich, so dass an eine Umkrystallisation nicht gedacht werden kann. In schönen Krystallen erhält man dieselbe nur, wenn sie mit Isoheptylensäure verunreinigt ist und aus dem flüssigen Gemenge, welches Isoheptylensäure nicht im Ueberschuss enthalten darf, langsam auskrystallisiert. Man überlässt das von Wasser und Aether befreite Gemenge in einem Exsiccator bei niedriger Temperatur, am besten unter 0 ° nach dem Eintragen eines Krystallsplitters sich selbst. Es bilden sich dann nach einiger Zeit in der Flüssigkeit schöne, wasserhelle Krystalle, welche oft Dimensionen von 1 cm erreichen und anscheinend monosymmetrisch sind. Diese Krystalle schliessen aber gewöhnlich noch Isoheptylensäure mechanisch ein, und müssen, wenn sie in reinem Zustande verwendet werden sollen, nach dem Zerkleinern zwischen Filtrierpapier mehrfach abgepresst, oder mit Schwefelsäure behandelt werden. Die geschmolzene reine Isobutylacrylsäure stellt ein wasserhelles, geruch-

loses, selbst bei starker Abkühlung dünnflüssiges Liquidum dar. Erhitzt man dieselbe mit Wasser zum Sieden, so erteilt sie den Dämpfen, mit welchen sie sehr leicht flüchtig ist, einen stechenden, an Angelicasäure erinnernden Geruch.

Die Isobutylacrylsäure ist weit beständiger als die Isoheptylensäure. Durch Schwefelsäure unter den oben angegebenen Bedingungen wird die reine Säure kaum gefärbt, während die Isoheptylensäure unter Braunfärbung in das isomere Lacton verwandelt wird. Durch dieses Verhalten lassen sich die beiden Säuren quantitativ trennen. Wenn viel Isoheptylensäure neben wenig Isobutylacrylsäure vorhanden ist, so ist es zweckmässig die Behandlung mit Schwefelsäure zu wiederholen, um sicher die Isobutylacrylsäure rein zu halten.

Bei der Destillation scheint die letztere eine geringe Zersetzung zu erleiden. Sie siedet constant bei 227 ° bis 228 °, aber gegen Ende der Destillation steigt das Thermometer etwas und die letzten Tropfen gehen gelb gefärbt über. Diese Beobachtung wurde auch dann gemacht, wenn reine krystallisierte Säure vom richtigen Schmelzpunkt destilliert wurde.

Salze der β-Isobutylacrylsäure.

Das Natriumsalz der neuen Säure ist in Wasser leicht löslich; dampft man seine Lösung ein bis sich eine Haut zu bilden beginnt, so erstarrt das Ganze zu einem lockeren, krystallinischen Agregat, auf dessen Oberfläche blumenkohlartige Gebilde entstehen.

Calciumsalz.

Das Calciumsalz ist für die β-Isobutylacrylsäure sehr charakteristisch. Es wurde dargestellt durch gelindes Erwärmen der Säure mit Wasser und kohlensaurem Calcium. Nachdem die Flüssigkeit neutrale Reaktion angenommen hatte, wurde sie zum Sieden erhitzt, um die gelöste an überschüssiges Ca CO^3 gebundene Kohlensäure auszutreiben, und filtriert.

Das Filtrat wurde bis zur Abscheidung einer Haut eingedampft und dann abgekühlt. Die Haut löste sich aber bald auf, und bei weiterem Abkühlen auf Zimmertemperatur schieden sich in der Flüssigkeit lange Krystallnadeln ab, die von verschiedenen Punkten aus anschiessend concentrisch zu Büscheln vereinigt waren. Diese Krystalle, welche blendend weisse Farbe und schönen Seideglanz besitzen, wurden aus der Mutterlauge herausgenommen und auf Filtrierpapier gelegt. Nachdem sie lufttrocken geworden waren, wurde ein Teil zur Analyse abgewogen.

0,2199 lufttrockenes Salz verloren bei 2stündigem Erhitzen auf 100° 0,0382 gr. H^2O und gaben 0,0838 $CaSO^4$.

	Berechnet	Gefunden
für $(C^7H^{11}O^2)^2Ca + 3^1/_2$ Mol H^2O	17,64 % H^2O	17,37 % H^2O
für $(C^7H^{11}O^2)^2Ca$	13,60 % Ca	13,57 % Ca.

Bei einer zweiten Bestimmung wurde Salz, welches 3mal 24 Stunden an der Luft gelegen hatte, abgewogen.

0,2117 gr Salz verloren während weiterer 4 Tage 0,0355 gr H^2O, d. i. 16,8 %. Beim Stehen über Schwefelsäure bis zu konstantem Gewicht entwich noch

mehr Wasser, so dass im ganzen ein Gewichtsverlust von 0,0393 gr H^2O constatiert wurde.

	Berechnet	Gefunden
für $(C^7 H^{11} O^2)^2Ca + 3^1/_2 H^2O$	17,64 % H^2O	18,56 % H^2O
für $(C^7 H^{11} O^2)^2Ca + 4 H^2O$	19,67 % H^2O.	

Das Salz verwittert also offenbar an der Luft und verliert je nach deren Temperatur und Feuchtigkeitsgehalt bald mehr, bald weniger Wasser. Um den Krystallwassergehalt des Salzes zu erfahren, wurde auf folgende Weise verfahren. Das Salz wurde aus der Mutterlauge herausgenommen, zwischen Filtrierpapier trocken gepresst und nach 1 stündigem Liegen an der Luft gewogen.

0,2142 gr von diesem Salz verloren beim Trocknen bis zu constantem Gewicht 0,0421 gr H^2O.

	Berechnet	Gefunden
für $(C^7 H^{11} O^2)^2Ca + 4 H^2O$	19,67 %	19,65 % H^2O.

Beim Erhitzen auf 130° färbte sich das Salz unter Zersetzung gelb. Das wasserfreie Salz, welches sich in der Hitze als zähe, schwammige Masse beim Eindampfen der Lösung abscheidet, ist in kaltem Wasser leichter löslich als in heissem; hingegen nimmt die Löslichkeit des mit 4 Mol H^2O krystallisierenden Salzes mit der Temperatur ab.

Es kann dieses Salz benützt werden zur Trennung von Isoheptylensäure und Isobutylacrylsäure. Man dampft die Lösung der Calciumsalze bis zur Bildung einer Haut ein und lässt erkalten, wobei die Haut wieder in Lösung geht, während sich isobutylacrylsaures Calcium in Nadeln abscheidet. Nach der Filtration wiederholt man das Verfahren. Wenn die gebildete

Haut sich beim Erkalten wieder löst, ohne Krystallnadeln abzuscheiden, so bestand dieselbe aus isoheptylensaurem Ca; in diesem Falle entfernt man dieselbe und erhält bei weiterem Eindampfen wieder Krystallisationen von isobutylacrylsaurem Calcium. Jedoch ist das auf diese Weise gewonnene Salz, immer etwas isoheptylensäurehaltig.

Baryumsalz.

Das Baryumsalz wurde aus der reinen Säure mit in Wasser suspendiertem kohlensaurem Baryt ganz wie das Calciumsalz dargestellt. Die neutrale, abfiltrierte Salzlösung wurde bis zur Bildung einer Haut eingedampft, welche sich in der Kälte wieder löste, ohne dass etwas ausfiel. Liess man die Lösung bei Zimmertemperatur verdunsten, so fanden an der Oberfläche und am Boden des Gefässes Abscheidungen statt, welche zwar krystallähnlich aussahen, beim Berühren aber sich als zäh und schleimig erwiesen. Es zeigte sich bald, dass dieses Salz nur bei niedriger Temperatur, bei 0° bis + 10° etwa, deutlich zu krystallisieren vermag. Lässt man die Lösung bei dieser Temperatur verdunsten, so erhält man schöne Blättchen oder platte Nadeln, die den Nadeln des Calciumsalzes ähnlich sehen. Sie besitzen starken Glasglanz und sind in frischem Zustande durchsichtig, werden aber an der Luft weiss und undurchsichtig, weil sie verwittern.

Frisch auskrystallisiertes Salz wurde zwischen Filtrierpapier trocken gepresst, und nach 1stündigem Liegen an der Luft gewogen:

0,2363 gr Salz verloren schon bei 11° in 24 Stunden einen grossen Teil ihres Krystallwassers. Nach dem

Trocknen bei 100° waren im ganzen 0,0609 gr H^2O entwichen; erhalten wurden 0,1045 gr $BaSo^4$.

	Berechnet	Gefunden
für $(C^7H^{11}O^2)^2Ba + 7^1/_2 H^2O$	25,60 % H^2O	25,70 % H^2O
für $(C^7H^{11}O^2)^2Ba$	35,03 % Ba	35,03 % Ba.

Das in der Hitze abgeschiedene, durch Eindampfen gewonnene Salz, stellt eine rein weisse, leicht zerreibliche Masse dar.

Silbersalz.

Die Lösung des reinen Baryumsalzes wurde mit Silbernitrat gefällt, wobei sich ein käsiger Niederschlag abschied, welcher abfiltriert und mit kaltem Wasser gewaschen wurde. Nach dem Trocknen über Schwefelsäure wurde das Salz analysiert.

I. 0,2138 gr Salz gaben 0,0990 gr H^2O, 0,2826 CO^2 und 0,0984 gr Ag.

	Berechnet	Gefunden
für $C^7H^{11}O^2Ag$	45,95 % Ag	45,93 % Ag
	4,68 % H	5,1 % H
	35,74 % C	36,05 % C.

II. 0,2124 gr Salz gaben 0,0882 gr H^2O, 0,2772 gr CO^2 und 0,0975 gr Ag.

	Berechnet	Gefunden
für $C^7H^{11}O^2Ag$	45,95 % Ag	45,90 % Ag
	4,68 % H	4,61 % H
	35,74 % C	35,59 % C.

Das Salz ist in kaltem Wasser nur wenig löslich, in heissem etwas mehr. Die siedend heiss gesättigte Lösung scheidet schon bei 60°—70° den grössten Teil des Salzes in schön glänzenden Blättchen von weisser Farbe ab. Gegen Licht ist das Salz beständig.

Dimethyl-β-oxyvaleriansäure.

Das aus der Isoheptylensäure mit Natronlauge erhaltene Reaktionsprodukt war nicht mehr vollständig mit Wasserdämpfen flüchtig. Die in dem Destillationskolben zurückgebliebene Flüssigkeit, aus welcher mit den Wasserdämpfen die flüchtigen Säuren abdestilliert worden waren (vgl. pag. 19), reagierte stark sauer, und gab beim Ausschütteln mit Aether an denselben ein gelbes Oel ab, welches nach dem Verdunsten des Aethers im Exsiccator krystallinisch erstarrte. Diese Substanz war, wie vermutet werden konnte und wie die Untersuchung ergab, eine β-Oxysäure mit sieben Kohlenstoffatomen, die Dimethyl-β-Oxyvaleriansäure. Die auf diese Weise erhaltene rohe Säure, von der sich gewöhnlich 15—20 % der angewandten Isoheptylensäure bildeten, wurde zunächst zwischen Filtrierpapier sehr stark abgepresst, wodurch eine geringe Menge eines angenehm (vanilleartig) riechenden Oels sich in das Papier hineinzog, während die Säure nur noch schwach gefärbt zurückblieb. Dieselbe wurde dann in möglichst wenig Aether, welcher dieselbe leicht aufnimmt, gelöst mit etwa $^1/_3$ des Volumens der Flüssigkeit hochsiedendem Ligroin (Sd. 90—100 °) versetzt und in einem nicht völlig bedeckten Bechergläschen an der Luft bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Nach etwa 24 Stunden war ein grosser Teil der Säure in ausgebildeten Krystallen auskrystallisiert. Durch wiederholtes Abpressen und Umkrystallisieren wurden dieselben wasserhell und schmolzen constant bei 63—64 °. Auf diese Weise gereinigte Säure wurde analysiert.

0,1851 gr Säure gaben 0,1538 gr H^2O und 0,3895 gr CO^2.

Berechnet		Gefunden
für $C^7H^{14}O^3$:	9,58 % H	9,23 % H
	57,53 % C	57,39 % C.

Die reine Oxysäure löst sich in kaltem Wasser leicht, aber nur bis zu einer bestimmten Grenze; die überschüssige ungelöste Säure bleibt fest, wenn das Wasser nicht wärmer ist als etwa +10 °. Unreine Säure zerfliesst mit Wasser zu einem gelben Oel, welches zu Boden sinkt. Solche unreine Säure kann man mit kaltem Wasser reinigen, indem man dieselbe mit einer ungenügenden Menge des letzteren schüttelt, wobei die Verunreinigungen mit etwas Säure als Harztröpfchen zu Boden sinken, während in dem Wasser reinere Säure gelöst bleibt. Ist die Säure bereits rein, so lässt sie sich bei +10 ° und unter dieser Temperatur aus Wasser leicht krystallisieren. Aus einer übersättigten Lösung scheidet sich dieselbe dann in Form kleiner glänzender Blättchen ab, während sie bei langsamer Krystallisation dicke Krusten bildet. Die aus Wasser krystallisierte Säure schmilzt glatt bei 64,5 °. Lässt man die wässrige Lösung bei Zimmertemperatur verdunsten, so bleibt die Säure als Oel zurück, welches erst nachdem alles Wasser entfernt ist, erstarrt. Die Dimethyl-β-oxyvaleriansäure löst sich sehr leicht in Chloroform, sehr schwer in Ligroin und wird daher durch dieses aus der conc. Chloroformlösung in weissen Blättchen wieder abgeschieden. Warmes Ligroin löst die Säure in geringer Menge, und scheidet sie beim Erkalten wieder ab. Aether löst die Säure leicht und lässt sie beim Verdunsten in dicken Warzen zurück. Schwefelkohlenstoff löst in der Kälte nur wenig von der Säure, mehr in der Wärme; beim Erkalten scheidet sich ein Teil wieder aus in feinen Blättchen, welche auf dem Schwefelkohlenstoff schwimmen. Mit diesem letzteren Lösungsmittel

lässt sich die Säure nicht gut reinigen, weil die gelösten Verunreinigungen sich beim Erkalten mit der Säure wieder abscheiden.

Die Dimethyl-β-oxyvaleriansäure ist sehr beständig; sie erträgt langes Erhitzen auf 100 ° ohne Veränderung, ebenso langes Kochen mit Wasser, mit dessen Dämpfen sie nicht flüchtig ist. Selbst bei der trockenen Destillation geht ein grosser Teil der Säure unverändert in das Destillat über.

Destillation der Oxysäure.

4,7 gr reine Säure, vom Schmelzpunkt 64°, wurden in einem kleinen Kölbchen destilliert, derart, dass das Destillat langsam tropfenweise übergieng. Dasselbe war vollkommen farblos und gieng anfangs constant bei 247 ° über; allmählich stieg die Temperatur auf 257 °. Nur der letzte übergehende Tropfen war gelb gefärbt; im Destillationskölbchen hinterblieb ein geringer theeriger Rückstand. Das Destillat, welches denselben brenzlichen Geruch wie das der Paraconsäure besass, wurde mit ungefähr dem 5fachen Volumen Wasser und mit kohlensaurem Natrium versetzt, bis alle Säuren gebunden waren. Es konnte aus der Salzlösung mit Aether kein neutraler Körper extrahiert werden; eine Umlagerung der β-Oxysäure in die isomere γ-Oxysäure, resp. das entsprechende Lacton, hatte also nicht stattgefunden. Die Salzlösung wurde durch Erwärmen von Aether befreit, angesäuert und mit Wasserdämpfen destilliert. Mit denselben gingen farblose Oeltropfen über, offenbar die aus der Oxysäure durch Wasserabspaltung entstandenen ungesättigten Säuren. Als das übergehende Wasser neutral reagierte, wurden die flüchtigen Säuren in die Natriumsalze verwandelt und zur Trockene

verdampft. Durch Behandlung mit Schwefelsäure unter den oben angegebenen Bedingungen wurde die Isobutylacrylsäure getrennt von der Isoheptylensäure. Der grösste Teil erwies sich als gegen die Schwefelsäure beständig, während nur eine geringe Menge Lacton isoliert wurde. Dieses Lacton wurde durch $^1/_2$ stündiges Kochen mit Barytwasser am Rückflusskühler in das γ-oxyheptylsaure Baryum übergeführt, der überschüssige Baryt mit CO^2 ausgefällt und die Lösung filtriert. Durch das Eindampfen derselben wurden nur 0,05 gr bei 100° getrockneten amorphen Salzes gewonnen, welches alle Eigenschaften des von Zanner beschriebenen besass. In Wasser und Alkohol war dasselbe leicht löslich und hinterblieb nach dem Verdunsten des Lösungsmittels als gummiähnliche Masse. Das Salz wurde in wenig Wasser gelöst, das Baryum mit verdünnter Schwefelsäure unter Vermeidung eines Ueberschusses genau ausgefällt und die zum Sieden erhitzte Lösung filtriert. In dem abgekühlten in einem ganz engen Röhrchen befindlichen Filtrat schied kohlensaures Kali das Lacton als deutlich sichtbare Oelschicht ab. Die β-Isobutylacrylsäure wurde in ihr Calciumsalz verwandelt und dieses nach dem Trocknen bei 110° gewogen; das Gewicht desselben betrug 1,9 gr. Die aus dem Salz abgeschiedene Säure schmolz bei 16,5°.

Der Teil der Oxysäure, welcher unzersetzt überdestilliert und von den flüchtigen Säuren durch Destillation mit Wasserdämpfen getrennt worden war, wurde mit Aether aus der wässrigen Lösung ausgezogen und hinterblieb nach dem Verdunsten desselben als farbloses Oel, welches zu einer weissen krystallinischen Masse erstarrte und trocken 2,2 gr wog. Ihr Schmelzpunkt lag bei 63°.

100 Teile Oxysäure gaben also bei der Destillation:
46,8 Teile unveränderte Oxysäure,
35,0 Teile β-Isobutylacrylsäure
0,6 Teile βγ-Isoheptylensäure.

Salze der Oxysäure.

Baryumsalz.

Das Baryumsalz wurde aus reiner wässriger Säurelösung mit $BaCO^3$ in der Hitze dargestellt. Das neutrale Filtrat wurde eingedampft, bis sich eine Haut abschied, welche beim Erkalten sich wieder löste. Die Lösung wurde bei Zimmertemperatur im Exsiccator sich selbst überlassen, wobei sich am Boden des Bechergläschens weisse undurchsichtige Warzen ansetzten. Diese porcellanartig aussehenden Aggregate wurden in gepulvertem Zustande an der Luft getrocknet und dann analysiert.

0,2337 gr lufttrockenes Salz verloren bei 105° getrocknet 0,0178 gr H^2O und gaben 0,1173 gr $BaSo^4$.

	Berechnet	Gefunden
für $(C^7H^{13}O^3)^2Ba$	7,77 % H^2O	7,6 % H^2O
$+ 2\ H^2O$	29,49 % Ba	29,59 % Ba
für $(C^7H^{13}O^3)^2Ba$	32,08 % Ba	31,93 % Ba.

Das Salz behält seinen Krystallwassergehalt auch bei längerem Liegen an der Luft; von einer lange Zeit gelegenen Probe wurde der Wassergehalt bestimmt und dem 2 Mol H^2O entsprechenden gleich gefunden.

0,0697 gr Salz verloren bei 105° 0,0053 gr H^2O.

	Berechnet	Gefunden
für $(C^7H^{13}O^3)^2Ba$ $+ 2H^2O$	7,77 % H^2O	7,60 %.

Calciumsalz.

Das Calciumsalz wurde aus reiner Säure und kohlensaurem Calcium in der Hitze dargestellt. Dasselbe verhält sich genau wie das Baryumsalz; die Lösung scheidet beim Eindampfen eine zähe Haut ab, welche sich beim Erkalten wieder löst und bei weiterem Verdunsten bei Zimmertemperatur bilden sich dieselben porcellanartigen Warzen wie beim Baryumsalz.

Das aus der Mutterlauge herausgenommene Salz wurde durch Fliesspapier von anhaftender Mutterlauge befreit, pulverisiert und nach 2 bis 3stündigem Liegen an der Luft gewogen.

Das Salz verwittert an der Luft, denn 0,2213 gr Salz nahmen bei weiterem Stehen an der Luft beständig an Gewicht ab, hatten nach dem Trocknen bei 110° im ganzen 0,0156 gr H^2O verloren und gaben 0,0849 gr $CaSO^4$.

	Berechnet	Gefunden
für $(C^7H^{13}O^3)^2Ca$ + $1^1/_2$ Mol H^2	7,56 % H^2O	7,04 % H^2O
für $(C^7H^{13}O^3)^2Ca$	12,12 % Ca	12,13 % Ca.

Silbersalz.

Zu der mit Ammoniak neutralisierten Lösung der reinen Säure wurde in der Wärme Silbernitrat gesetzt, wobei sich ein Salz in kleinen Schüppchen abschied, deren Menge beim Erkalten zunahm. Das oxysaure Silber ist in kaltem Wasser ziemlich löslich, in heissem leicht; es verträgt längeres Kochen mit Wasser, ohne sich zu zersetzen. Gegen Licht ist dasselbe beständig.

0,1525 gr über Schwefelsäure getrocknetes Salz gaben 0,0650 gr Ag.

	Berechnet	Gefunden
für $C^7 H^{13} O^3 Ag$	42,69 % Ag	42,62 % Ag.

Isobutylacrylsäuredibromid.

$$\begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \end{matrix} > CH - CH^2 - CH\,Br - CH\,Br\,COOH.$$

Zur weiteren Charakterisierung der β-Isobutylacrylsäure musste ihr Verhalten gegen Halogen und Halogenwasserstoff studiert werden. Es wurde zunächst das Bromadditionsprodukt dargestellt. Die zur Herstellung desselben verwendeten Reagentien und Apparate waren sorgfältig gereinigt und getrocknet worden.

Unter Abschluss der Feuchtigkeit wurde zu der abgewogenen Säure, welche in wenig Schwefelkohlenstoff gelöst worden war, die berechnete Menge einer 10 %gen Lösung von Brom in Schwefelkohlenstoff tropfenweise zugesetzt, während die Säure durch Eiswasser gekühlt wurde. Der Versuch wurde im zerstreuten Tageslicht ausgeführt. Anfangs trat momentane, später nur allmähliche aber vollständige Entfärbung des Broms ein. Nachdem die ganze Menge desselben eingetragen war, wurde durch einen trockenen Luftstrom der grösste Teil des Schwefelkohlenstoffs entfernt und darauf die Lösung in einem Schälchen im Vacuum weiter verdunstet. Bald schied sich das Dibromid in festen Krusten im Schälchen ab; die letzten sich ausscheidenden Krystalle waren gelb gefärbt und durch etwas anhaftendes Oel verunreinigt, welches leicht mit Filtrierpapier entfernt werden konnte. Durch einmalige Umkrystallisation aus Schwefelkohlenstoff wurde das Dibromid in ausgebildeten Kry-

stallen erhalten, welche bei weiterem Umkrystallisieren schön wasserhell und analysenrein wurden.

0,2332 gr Dibromid wurden in alkalischer Lösung mit Natriumamalgam in der Wärme behandelt und aus der abfiltrierten angesäuerten Flüssigkeit das Brom mit Silbernitrat gefällt; es wurden 0,3053 gr Ag Br erhalten.

	Berechnet	Gefunden
für $C^7 H^{12} Br^2 O^2$	55,55 % Br	55,48 % Br.

Diese Krystalle zeigten aber noch keinen glatten Schmelzpunkt: 114° — 116°; sie wurden in warmem Ligroin gelöst, woraus sie sich beim Abkühlen grösstenteils wieder abschieden. Nach nochmaliger Umkrystallisation aus Schwefelkohlenstoff schmolzen sie constant bei 116—117°.

Geringe Verunreinigungen drücken den Schmelzpunkt des Dibromids sehr hinab. Wenn die zu seiner Darstellung verwendete Säure nicht ganz rein ist, oder wenn etwas zu wenig Brom zugesetzt wird, so kann es vorkommen, dass das Reaktionsprodukt ein Oel bildet, aus dem trotz aller Bemühungen kein krystallisierter Körper erhalten werden kann.

Das Dibromid der β-Isobutylacrylsäure ist vollständig verschieden von dem der βγ-Isoheptylensäure, welches Herr Wolff im hiesigen Laboratorium dargestellt hat. Der Schmelzpunkt des letzteren liegt bei 102°. Da beide Dibromide in messbaren Krystallen erhalten wurden, so wurde ihre Verschiedenheit auch durch die krystallographische Untersuchung festgestellt.

Letztere wurde in dem hiesigen mineralogischen Institut ausgeführt. Ich benütze diese Gelegenheit, um dem Direktor desselben, Herrn Prof. Bücking, für den mir erteilten Rat und Beistand meinen innigsten Dank auszusprechen.

1. β-Isobutylacrylsäuredibromid.

Krystallsystem: Monosymmetrisch

$a : b : c = 0{,}732 : 1 : 0{,}641$

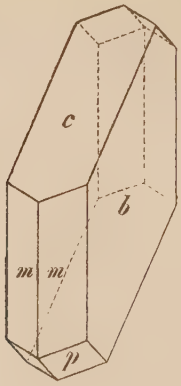
$\beta = 58^{\circ}\,0'\,9''$.

Beobachtete Formen:

$m = \infty P \{110\}$, $c = OP \{001\}$

$b = \infty P \bar{\infty} \{010\}$, $p = +P \{\bar{1}11\}$.

Die Krystalle erreichen eine Länge von 5 mm bei einer Dicke von 2 mm. Sie sind meist tafelförmig nach $\infty P \bar{\infty}$; jedoch fanden sich auch Krystalle, an denen OP und $\infty P \bar{\infty}$ im Gleichgewicht entwickelt sind und welche nach *a* stark verlängert erscheinen. Die Pyramidenflächen sind nicht immer vorhanden.



Im allgemeinen waren die Reflexe der Flächen gut, so dass die der Berechnung zu Grunde gelegten Winkelwerte mit genügender Sicherheit ermittelt werden konnten.

	Gemessen	Berechnet
001 : 110	63 ° 15′ *	—
110 : $1\bar{1}0$	63 ° 42′ *	—
001 : $\bar{1}10$	59 ° 47′ *	—
$\bar{1}11$: $\bar{1}\bar{1}1$	62 ° 2′	61 ° 25′
001 : 010	90 ° 4′	90 ° —.

Die Krystalle waren sehr spröde; eine Spaltbarkeit konnte nicht beobachtet werden; Bruch muschlig.

Auf OP wurden die Auslöschungsrichtungen parallel der Combinationskante mit $\infty P\breve{\infty}$ und senkrecht dazu gefunden, während auf $\infty P \infty$ die Auslöschungsrichtungen gegen die Umrandung schief verlaufen. Auf $\infty P\breve{\infty}$ treten die beiden optischen Axen aus, die Axenebene steht also senkrecht auf der Symmetrieebene. Die mit der in der Symmetrieebene gelegenen Bissextrix zusammenfallende Auslöschungsrichtung bildet im stumpfen Winkel β mit der *a*-Axe einen Winkel von 44 °.

2. Das Wolff'sche Dibromid ist ebenfalls monosymmetrisch; aber die Winkel sind ganz andere als bei der eben beschriebenen Verbindung. Der Winkel β ist beim Isoheptylensäuredibromid 67 ° 15′; dasselbe besitzt auch eine ausgezeichnete basale Spaltbarkeit. Die Publication der Messung wird in Herrn Wolff's Dissertation erfolgen.

Dimethyl-β-Bromvaleriansäure.

Das Bromwasserstoffadditionsprodukt der β-Isobutylacrylsäure wurde auf folgende Weise dargestellt. In einem kleinen Cylinder mit gut schliessendem Glasstopfen wurde reine krystallisierte Säure mit einem Ueberschuss von bei 0 ° gesättigter Bromwasserstoffsäure übergossen; beim Schütteln entstand eine klare Lösung, welche bei niedriger Temperatur (ca + 5°) sich selbst über-

lassen wurde. Nach 24 Stunden hatte sich auf der Bromwasserstoffsäure eine hellbraune Oelschicht abgeschieden, welche während weiterer 8 Tage unter zeitweiligem kräftigem Schütteln mit dem Bromwasserstoff in Berührung gelassen wurde. Hierauf wurde das Oel abgehoben, durch Stehen über Schwefelsäure und Aetzkali von Wasser und Bromwasserstoff befreit und in einer Kältemischung fest gemacht. Das auf diese Weise erhaltene Monobromid schmolz erst bei + 24° wieder. Hat man einmal die feste Verbindung, so kann man sich mehr von derselben in reinerem Zustande und bequemer auf folgende Weise beschaffen. Zunächst verfährt man wie oben angegeben und löst reine Isobutylacrylsäure in concentrierter Bromwasserstoffsäure; nach 3 tägigem Stehen aber kühlt man die Säure auf nahezu 0° ab und setzt ein Partikelchen festen Monobromids hinzu. Die abgeschiedene Oelschicht erstarrt dann beim Schütteln grösstenteils zu einem Aggregat feiner Nädelchen. Dabei geht die noch unveränderte Säure wieder in Lösung und es gelingt dieselbe quantitativ in das Monobromid überzuführen. Man lässt noch einige Tage unter häufigem Schütteln die Säure mit dem Bromwasserstoff in Berührung, verdünnt dann, wenn kein Oel mehr sichtbar ist, und nur festes Monobromid auf der Flüssigkeit schwimmt, letztere durch Hineinwerfen von Eisstückchen und filtriert das Monobromid ab, welches nach dem Auswaschen mit kaltem Wasser und Trocknen über Schwefelsäure sich als vollkommen rein erweist.

0,2248 gr dieser Substanz gaben 0,2014 gr Ag Br.

	Berechnet	Gefunden
für $C^7 H^{13} Br O^2$	38,28 % Br	38,12 %

Das auf diese Weise gewonnene Monobromid schmolz constant bei 26—27°.

Aus 1 gr Isobutylacrylsäure wurden erhalten 1,3 gr

festen reinen Monobromids (theor. 1,6 gr). Ein anderes Mal lieferten 4,5 gr Säure 7,0 gr Monobromid (theor. 7,3 gr). Dasselbe ist in allen kohlenstoffhaltigen Lösungsmitteln in allen Verhältnissen löslich und bleibt beim Verdunsten derselben in flüssigem Zustande zurück.

Verhalten der β-Bromdimethylvaleriansäure beim Kochen mit Wasser.

7,3 gr des reinen krystallisierten Monobromids wurde mit 80 gr Wasser übergossen und am Rückflusskühler zum Sieden erhitzt. Das Monobromid schmolz schon bei etwa 16° unter dem Wasser zu einer farblosen Flüssigkeit. Der Kühler war luftdicht verbunden mit zwei Liebig'schen Kugelapparaten, von denen der erstere etwas Kalilauge der letztere etwas Brom enthielt. Die Kalilauge sollte die entweichende Kohlensäure, das Brom den ungesättigten Kohlenwasserstoff zurückhalten. Während des Siedens fand Gasentwicklung statt und wenn die Verbindung am Kühler für einen Augenblick gelockert wurde, so trat ein Geruch nach Kohlenwasserstoffen auf. Auf der Kalilauge waren bald obenauf schwimmende Oeltröpfchen bemerkbar, offenbar condensiertes Hexylen. Nach 2stündigem Kochen war noch ein grosser Teil des schweren Oels im Kölbchen unverändert; es wurde daher noch mehr Wasser zugegeben und weiter gekocht. Nach 1 Stunde war alles Oel auf dem Boden des Gefässes verschwunden. Mit dem Wasser destillierten farblose Oeltropfen, unzweifelhaft die neu gebildeten ungesättigten Säuren. Der Kühler wurde dann auf etwa 70° erwärmt, um alles Hexylen entweichen zu lassen, während das Wasser und die ungesättigten Säuren zurückflossen. Kurz darauf wurde der Versuch unterbrochen und der Inhalt der beiden

Kugelapparate in einem kleinen Cylinder vereinigt. Durch den vorhandenen Bromüberschuss wurde alles Hexylen gesättigt und sank als schweres Oel zu Boden. Hierauf wurde mit verdünnter Natronlauge das überschüssige Brom entfernt und das Hexylendibromid mit Wasser gewaschen. Mit Hülfe einer kleinen Pipette wurde es auf ein Uhrgläschen gebracht und über Schwefelsäure gestellt. Aber es erreichte kein constantes Gewicht, sondern nahm fortwährend ab, war also flüchtig. In 24 Stunden verminderte sich das Gewicht um 0,01 gr. Mit der geringen zu Gebote stehenden Menge wurde eine Brombestimmung nach Carius ausgeführt, welche zwar kein schönes Resultat ergab, aber keinen Zweifel mehr über die Zusammensetzung des Körpers gestattete.

0,0648 gr Dibromid gaben 0,1022 gr AgBr.

	Berechnet	Gefunden
für $C^6 H^{12} Br^2$	65,57 % Br	67,10 % Br.

Um nun zunächtst zu erfahren, ob sich beim Kochen des Monobromids mit Wasser kein Lacton gebildet hatte, wurden aus der bromwasserstoffhaltigen Flüssigkeit die neu gebildeten Produkte mit Aether ausgezogen, und dem ätherischen Auszug durch Schütteln mit einer wässrigen Lösung von kohlensaurem Natrium die Säuren entzogen. Als der Aether neutral reagierte wurde er abgehoben; beim Verdunsten hinterliess er Nichts es konnte also kein Lacton entstanden sein. Die von Aether befreite Salzlösung wurde angesäuert und mit Wasserdämpfen destilliert, mit welchen die ungesättigten Säuren übergiengen. Diese ben wurden, wie oben schon angegeben, in die Natriumsalze übergeführt und diese mit Schwefelsäure behandelt, um etwa gebildete Isoheptylensäure von der Isobutylacrylsäure zu trennen. Letztere wurde dann in Form ihres bei 100° getrockneten

Calciumsalzes gewogen, dessen Gewicht 0,57 gr betrug. Die daraus frei gemachte Säure schmolz bei 16,5°. Das aus der Isoheptylensäure erhaltene Lacton wurde in Form des γ-oxyheptylsauren Baryums gewogen, von dem 0,8 gr erhalten wurden. Dieses Salz wurde in wenig absolutem Alkohol gelöst und die concentrierte Lösung in die Kälte gestellt, wobei ein Teil des gelösten Salzes als pulveriger Niederschlag ausfiel, der in der Kälte abfiltriert wurde. Nach dem Trocknen wurde dieses Salz analysiert.

0,1048 bei 100° getrockneten Salzes gaben 0,0573 gr Ba SO^4.

	Berechnet	Gefunden
für $(C^7 H^{13} O^3)^2 Ba$	32,08 % Ba	32,14 % Ba.

Ausserdem wurde aus dem übrig bleibenden Salz wie oben das Lacton isoliert, so dass über dessen Zusammensetzung kein Zweifel mehr bestehen kann.

Neben den ungesättigten Säuren hatte sich in grösserer Menge die β-Oxysäure gebildet, welche, da sie mit Wasserdämpfen nicht flüchtig ist, in der Salzlösung zurückgeblieben war und mit Aether ausgezogen wurde. Sie hinterblieb nach dem Abdestillieren desselben als farbloses Oel, welches in Berührung mit einer Spur fester Säure vollständig erstarrte; nach dem Trocknen schmolz sie bei 63°, war also rein und wog 2,5 gr.

Der Versuch ergab also, dass von dem Monobromid

49,1 % in β-Oxysäure,
11,1 % in Isobutylacrylsäure,
10,7 % in Isoheptylensäure

verwandelt wurden. Die Menge des gebildeten Hexylens wurde nicht bestimmt.

Verhalten der β-Isobutylacyrlsäure beim Kochen mit Natronlauge.

5,95 gr vollkommen reine Isobutylacrylsäure vom Schmelzpunkt 16,5° wurde in einem kupfernen Kolben 30 Stunden lang mit der zehnfachen der zur Neutralisation erforderlichen Menge Aetznatron in 10 %ger Lösung gekocht. Die alkalische Flüssigkeit wurde hierauf angesäuert und durch Ausschütteln mit Aether die Säuren gewonnen, welche mit Wasserdämpfen destilliert wurden, wobei die ungesättigten Säuren übergiengen. Aus dem Destillationsrückstand wurde mit Aether ein gelbes Oel ausgezogen, welches im Exsiccator vollständig erstarrte und noch nicht völlig reiner Oxysäure ähnlich sah; sein Gewicht betrug nach dem Trocknen 1 gr. Durch eine Schmelzpunktsbestimmung wurde die Substanz mit der β-Oxysäure identificiert. Die ungesättigten Säuren wurden durch die Behandlung mit Schwefelsäure getrennt, wobei 4,1 gr isobutylacrylsaures Ca und 1,3 gr γ-oxyheptylsaures Ba erhalten wurden. Auch aus dem letzteren wurde wieder das Lacton isoliert, ebenso wie aus dem ersteren Säure.

Demnach waren von der Isobutylacrylsäure

59,4 % unverändert geblieben,
14,8 % in β-Oxysäure und
13,2 % in Isoheptylensäure

verwandelt worden. Verlust: 12,6 %.

Verhalten der β-Oxydimethylvaleriansäure beim Kochen mit Natronlauge.

Zuletzt erschien es noch wissenswert, ob die β-Oxysäure beim Kochen mit Natronlauge unverändert bleiben,

oder welche Produkte dieselbe dabei liefern würde. Daher wurden 4,1 gr reine Säure 30 Stunden lang mit der gleichen Menge Natronlauge wie bei den anderen Säuren gekocht. Nach dem Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure wurde mit Aether ausgezogen. Der Aether hinterliess nach dem Abdestillieren ein hellgelb gefärbtes Oel, welches mit etwas Wasser und einem Tropfen Schwefelsäure aufgekocht wurde, um etwa aus der β-Oxysäure entstandene γ-Oxysäure in Lacton zu verwandeln. Die saure Flüssigkeit wurde in der Kälte mit kohlensaurem Natrium alkalisch gemacht und mit Aether ausgezogen. Der neutral reagierende Aether hinterliess beim Verdunsten nichts: γ-Oxysäure war also nicht entstanden. Die Salzlösung wurde von Aether befreit, angesäuert und mit Wasserdämpfen destilliert bis zur neutralen Reaktion des übergehenden Wassers. Der unverändert gebliebene Teil der Oxysäure blieb in der Salzlösung zurück und wurde daraus mit Aether gewonnen. Die erstarrte und in gepulvertem Zustande getrocknete Säure wog 3,05 gr. Die ungesättigten Säuren wurden auf bekannte Weise getrennt und charakterisiert. Es wurden 0,8 gr isobutylacrylsaures Calcium und 0,4 gr γ-oxyheptylsaures Baryum erhalten.

Von der angewandten Oxysäure waren demnach

74,4 % unverändert geblieben,
19,5 % in Isobutylacrylsäure und
6,8 % in Isoheptylensäure

umgewandelt worden. Verlust: — 0,7 %.

Lebenslauf.

Am 11. Januar 1871 wurde ich, Karl Julius Feurer, Sohn des Fabrikdirektors Alfons Feurer, zu Ober-Ehnheim im Unter-Elsass geboren. Ganz jung noch zog ich mit meinen Eltern nach Rappoltsweiler, woselbst ich später in die Realschule eintrat. Nach sechsjährigem Besuch dieser Anstalt bestand ich an derselben die Reifeprüfung und trat hierauf in die Obersekunda des Gymnasiums zu Colmar ein, was mir dadurch ermöglicht wurde, dass ich an der Realschule, in den untersten Klassen wenigstens, an dem fakultativen Lateinunterricht teilgenommen und durch Privatunterricht mich in der griechischen Sprache vertraut gemacht hatte. Im Juli 1889 bestand ich die Abiturientenprüfung und wurde im Oktober desselben Jahres an der hiesigen Universität immatrikuliert, welcher ich bis jetzt als Studierender angehörte. Meine Lehrer an derselben waren die HHrn. Professoren: Fittig, Bücking, Kohlrausch, Graf zu Solms-Laubach, Rose, Krazer, Roth, sowie die Herren Privatdocenten Wolff, Linck, Hallwachs.

Diesen meinen hochverehrten Lehrern spreche ich meinen innigsten Dank aus.